

Original document

RESIN COMPOSITION, ITS CURED ITEM, AND ITS ARTICLE

Patent number: JP10007751
Publication date: 1998-01-13
Inventor: TOKUDA KIYOHISA; YOSHIDA KENJI; ISHII KAZUHIKO;
YOKOSHIMA MINORU
Applicant: NIPPON KAYAKU KK
Classification:
- international: *C08F290/06; C09D4/02; C09D163/10; C09D175/14; C09J4/02; C09J163/10; C09J175/14; G11B7/24; C08F290/00; C09D4/02; C09D163/10; C09D175/14; C09J4/02; C09J163/10; C09J175/14; G11B7/24; (IPC1-7): C08F290/06; C08F290/06; C09D4/02; C09D163/10; C09D175/14; C09J4/02; C09J163/10; C09J175/14; G11B7/24*
- european:
Application number: JP19960184302 19960626
Priority number(s): JP19960184302 19960626

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP10007751

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin compsn. which is excellent in resistances to heat and thermal shock and is suitable for an optical disk compsn, by compounding an epoxy (meth)acrylate of a urethane (meth)acrylate with a (meth)acrylic ester of trimethylolactane.
SOLUTION: This compsn, contains an epoxy (meth)acrylate or a urethane (meth)acrylate (A), a (meth)acrylic ester of trimethylolactane (B), and optionally a photopolymn. initiator (C) and can be cured with an energy ray such as an X-ray, an electron beam, or ultraviolet rays. Ingredient C is compounded in the case of curing with ultraviolet rays but not in the case of an X-ray or an electron beam. Pref. the compounding ratio of ingredients A:B:C is 5-85wt.%; 15-95wt.%; 0-30wt.%, the sum being 100wt.%.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-7751

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 290/06	MRX		C 0 8 F 290/06	MRX
	MRV			MRV
C 0 9 D 4/02	PDR		C 0 9 D 4/02	PDR
163/10	PDY		163/10	PDY
175/14	PDZ		175/14	PDZ
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-184302

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月26日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 徳田 清久

埼玉県浦和市井沼方263

(72) 発明者 吉田 謙司

埼玉県与野市上落合1039

(72) 発明者 石井 一彦

埼玉県川越市伊勢原町4-10-5

(72) 発明者 横島 実

茨城県取手市井野台4-6-32

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、その硬化物及び物品

(57) 【要約】

【課題】耐熱水性、耐ヒートショック性に優れ、光ディ
スク用組成物に適する樹脂組成物、その硬化物及び物品
を提供する。

【解決手段】エポキシ(メタ)アクリレート及び/又は
ウレタン(メタ)アクリレート(A)、トリメチロール
オクタン(メタ)アクリル酸エステル(B)及び任意
成分として光重合開始剤(C)を含有することを特徴と
する樹脂組成物、その硬化物及び物品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】エポキシ(メタ)アクリレート又はウレタン(メタ)アクリレート(A)、及びトリメチロールオクタンの(メタ)アクリル酸エステル(B)を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】光重合開始剤(C)を含有することを特徴とする請求項1の樹脂組成物。

【請求項3】請求項1又は2記載の樹脂組成物の硬化物。

【請求項4】請求項1又は2記載の樹脂組成物の硬化物からなる層を有する物品。

【請求項5】物品が光ディスクである請求項4の物品。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂組成物、特に光信号を高速、高密度に記録、再生する光ディスク記録媒体用溝材、オーバーコート剤、接着剤等の光ディスク用に好適なエネルギー線硬化性樹脂組成物、その硬化物及び物品に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、民生用の光ディスクの材料としては、ポリカーボネート樹脂やメチルメタクリレート樹脂が使用されている。又、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパンとスチレン等の単量体からなる光ディスクの材料も提案されている。産業用の光ディスクとしては、長期信頼性等の品質要求のため無機ガラスを基材としたディスクの開発も行なわれており、同時にガラス基材用の溝材の開発も進められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】産業用の光ディスクは、長期信頼性が要求されるため、溝材に対する特性として、耐熱水性、耐ヒートショック性、高い硬度、透明性等の優れた品質が要求されている。従来、紫外線硬化型樹脂組成物としては、多くの組成物が知られているが、上記の特性を十分に満たす組成物は今日まで、見出されていないのが実状である。特開昭59-71317号公報には、ガラスを基材とした光ディスク用の光硬化型接着性組成物が提案されている。この組成物は、2-エチル-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の分子中にOH基を持ったモノ(メタ)アクリレートを主成分としており、溝材として使用するには、耐熱水性や硬度等が不十分であり、不向きである。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記の問題を解決するため、本発明者らは鋭意研究の結果、紫外線により硬化が速く、耐熱水性、耐ヒートショック性、硬度の優れた、特に光ディスク用組成物に適する樹脂組成物及びその硬化物を提供することに成功した。すなわち、本発明は、
(1) エポキシ(メタ)アクリレート又はウレタン(メ

タ)アクリレート(A)及びトリメチロールオクタンの(メタ)アクリル酸エステル(B)を含有することを特徴とする樹脂組成物、(2)光重合開始剤(C)を含有することを特徴とする(1)の樹脂組成物、(3)

(1)又は(2)の樹脂組成物の硬化物、(4)(1)又は(2)の樹脂組成物の硬化物からなる層を有する物品、(5)物品が光ディスクである(4)の物品、に関する。

【0005】本発明の樹脂組成物には、必須成分としてエポキシ(メタ)アクリレート又はウレタン(メタ)アクリレート(A)とトリメチロールオクタンの(メタ)アクリル酸エステル(B)を、任意成分として光重合開始剤(C)を含有する。エポキシ(メタ)アクリレートとウレタン(メタ)アクリレートは、単独で使用してもよく、又併用してもよい。本発明の樹脂組成物はエネルギー線硬化性の樹脂組成物である。エネルギー線としては、例えばX線、電子線、紫外線等があげられる。本発明の樹脂組成物を紫外線硬化性の樹脂組成物として使用する場合は、光重合開始剤(C)を使用する。X線や電子線で硬化させる場合は、光重合開始剤(C)は使用しなくてもよい。

【0006】本発明の樹脂組成物に使用するエポキシ(メタ)アクリレートはエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応物である。ここで使用されるエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェニルジグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、脂肪族又は脂環状オレフィンのエポキシ化物、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ロジン等があげられる。

【0007】本発明の樹脂組成物に使用するウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えばポリオール化合物(a)と有機ポリイソシアネート(b)と水酸基含有(メタ)アクリレート(c)との反応物があげられる。ポリオール化合物(a)としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタングリコール、1, 9-ノナングリコール、1, 4-ブタングリコール、ジエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 4-ジメチロールベンゼン、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、ビスフェノールAポリエトキシジオール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のジオール類、これらジオール類とコハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、ダイマー酸等の二塩基酸又はこれらの酸無水物類との反応物であるポリエステルポリオール類、前記ジオール類と前記二塩基酸又はこれらの酸無水物類とε-カプロラクトンとの反応物であるポリカプロラクトンポリオール類、ポリカ

ーボネートポリオール類等を挙げることができる。有機ポリイソシアネート(b)としては、例えば、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジシクロペンタニルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2', 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0008】水酸基含有(メタ)アクリレート(c)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとε-カプロラク톤の反応物、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0009】このウレタン(メタ)アクリレートは、例えばポリオール化合物(a)と有機ポリイソシアネート(b)とを反応させた後、水酸基含有(メタ)アクリレート(c)を反応させることにより得ることができる。ポリエステルジオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)との反応は、ポリエステルジオール(a)の水酸基1当量に対して、有機ポリイソシアネート(b)のイソシアネート基1. 1~2. 5当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは1. 3~2. 0当量である。反応温度は、70~100℃が好ましく、反応時間は、5~20時間程度が好ましい。次にポリエステルジオール(a)と有機ポリイソシアネート(b)との反応物(I)と水酸基含有(メタ)アクリレート(c)を反応させる。反応物(I)のイソシアネート基1当量に対して、水酸基含有(メタ)アクリレート(c)の水酸基0. 95~1. 5当量を反応するのが好ましく、特に好ましくは1. 0~1. 1当量である。反応温度は、60~100℃が好ましく、反応時間は、5~20時間である。反応中、重合を防止するために重合禁止剤(例えば、p-メトキシフェノール、メチルヒドロキノン等)や、反応を促進するための反応触媒(例えば、ジ-n-ブチルスズ等)を使用することもできる。

【0010】本発明に使用される(メタ)アクリル酸エステル(B)は、公知の方法により、例えば、トリメチロールオクタンと(メタ)アクリル酸をp-トルエンスルホン酸又は硫酸等のエステル化触媒及びヒドロキノン等の重合禁止剤の存在下に、好ましくは70~130℃の温度で反応させることにより得ることができる。特に好ましい(メタ)アクリル酸エステル(B)としては、例えばトリメチロールオクタントリアクリレートが挙げられる。

【0011】本発明では任意成分として光重合開始剤

(C)を使用する。光重合開始剤(C)の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルケトン、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジルジメチルケタール、ミヒラーズケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ベンゾイルエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、o-ベンゾイル安息香酸メチルエステル、p-ジメチルアミノアセトフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシサイド、2-エチルアントラキノン、2-クロルアントラキノン、ベンゾフェノン、p-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォノ-プロパン-1-オン等が挙げられる。かかる光重合開始剤(C)は、一種あるいは二種以上を混合して使用することができる。

【0012】本発明で使用するエポキシ(メタ)アクリレート又はウレタン(メタ)アクリレート(A)の使用量は、本発明で使用する(A)成分と(B)成分と(C)成分の総量に対し、好ましくは5~85重量%、より好ましくは10~80重量%、更に好ましくは10~50重量%であり、(メタ)アクリル酸エステル(B)の使用量は好ましくは15~95重量%、より好ましくは20~90重量%、更に好ましくは25~80重量%であり、光重合開始剤(c)の使用量は好ましくは0~30重量%、より好ましくは1~20重量%、更に好ましくは1~15重量%である。尚、(A)成分としてエポキシ(メタ)アクリレートとウレタン(メタ)アクリレートを併用する場合、両者は任意の割合で使用され、両者の総量として、上記(A)成分の使用範囲で使用される。

【0013】本発明の樹脂組成物には、(A)及び(B)成分以外の不飽和基含有化合物(d)を使用することかできる。不飽和基含有化合物(d)としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルポリオキシ(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、フェニルオキシエチルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカンモノ(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、N-ビニルカプロラクタム、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールアロバントリ(メタ)アクリレ-

ト、トリメチロールプロパントリアロポキシトリ(メタ)アクリレート、グリセリントリアロポキシトリ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ又はテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。不飽和基含有化合物(d)の使用量は、本発明の樹脂組成物中、好ましくは0~80重量%、より好ましくは0~60重量%、更に好ましくは0~40重量%である。

【0014】本発明の樹脂組成物には、更に必要に応じて、光重合開始助剤、非反応性樹脂(例えば、石油樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、アクリルポリマー、ブチルゴム等)、着色顔料、重合禁止剤、可ソ剤、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、有機溶剤、消泡剤、レベリング剤、カップリング剤並びにその他の助剤類を併用することができる。光重合開始助剤としては、例えば2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、p-ジメチルアミノベンゾアルデヒド等のアミン類があげられる。光重合開始助剤の使用量は、通常樹脂組成物中に、好ましくは0~15重量%、さらに好ましくは0~10重量%程度である。

【0015】本発明の樹脂組成物は、上記の各成分を加熱溶解もしくは混合や分散をすることにより調製することができる。

【0016】本発明の樹脂組成物の硬化は、エネルギー線を照射することにより、常法で行うことができる。エネルギー線として紫外線を使用する場合、例えば低圧又は高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いて紫外線を照射すればよい。エネルギー線としてX線や電子線を使用する場合、例えばX線照射装置や電子線照射装置を用いてX線や電子線を照射すればよい。

【0017】本発明の樹脂組成物は、特に、無機ガラス基板とする光ディスク用溝材(無機ガラス基板上に溝を形成させるための樹脂組成物)、光ディスクの記録膜の保護膜としてのオーバーコート剤、光ディスクのハードコート剤等の光ディスク用として有用であるが、その他の用途として、印刷インキ、塗料、ツヤニス、接着剤、絶縁塗料等にも有用である。光ディスクに用いる場合、本発明の樹脂組成物は光ディスク用樹脂組成物とも言う。

【0018】本発明の物品は、上記の本発明の樹脂組成物の硬化物からなる層(以下単に硬化層という)を有するものであれば特に制限はなく、例えば光ディスク、光

カード、ICカード、IDカード等があげられる。光ディスクとしては、例えばCD(コンパクトディスク)、LD(レーザーディスク)等の読込専用の光ディスクやMO(光磁気ディスク)等の読込と書込のできる光ディスクやDVD(デジタルバーサタイル又はビデオディスク)等があげられる。

【0019】本発明の樹脂組成物の硬化層を有する物品の製法を、光ディスクを例にして述べると、例えば次のようにすればよい。本発明の光ディスク用樹脂組成物を用いたガラス基板上の溝の形成は、スタンプ(金型)の上に光ディスク用樹脂組成物を例えばスピコート法等により塗布し、塗布面にガラス基板を空気が入らないようにのせ、ガラス基板をとおして紫外線を照射して溝材を硬化し、次いでスタンプをガラス基板より離型させることにより、ガラス基板上に溝が形成される。スタンプの上に溝材を塗布する場合、その厚さは通常10~100 μ m程度とするのが好ましい。このようにして得られる溝が形成された基板の上に金属(例えば、Gd, Tb, Te, Ge, Au, Pt, Pb, Sb, Ti, Ag, Se, TeO₂, Fe等の合金)を常法により蒸着させ記録膜を形成させる。その後スピコート法等によりスパッタリング膜(記録膜)上に光ディスク用樹脂組成物(光ディスク用オーバーコート剤)を好ましくは2~7 μ mの厚さに塗布し、紫外線を照射してオーバーコート剤を硬化することによりオーバーコート膜(保護膜)が形成される。なお、これらの方法において、樹脂組成物の硬化は、紫外線照射の代りに電子線照射によることもできる。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。なお、実施例中の部は、重量部である。

実施例1~3、比較例1

表1の配合組成にしたがって、本発明の、又は比較例の樹脂組成物(光ディスク用樹脂組成物)を調製した。次いで、清浄なソーダガラス基板に α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1重量%入りイソプロピルアルコールを塗布し、100℃で30分間加熱し、該シランの焼付処理を施した。このようにして調製された樹脂組成物をニッケル板の上にスピコーターで塗布し、塗布面にシラン処理ガラス板を気泡の入らない様にのせ、高圧水銀灯(日本電池(株)製、2KW)によりガラス面より照射し該組成物を硬化させた。これを用いて、耐水性、耐ヒートショック性及び硬度について試験した。

(評価法)

耐水性：得られた基板を100℃の熱水に1時間、浸した後、基板上の硬化層の異常の有無を観察した。

○・・・全く異常がない。

×・・・白化、ハクリなどが発生している。

耐ヒートショック性：得られた基板を液体窒素中に5分

間、浸した後、基板の異常の有無を観察した。

○・・・全く異常がない。

×・・・クラック、ハクリなどが発生している。

硬度：該組成物をニッケル板の上に2mmの厚さで塗布

表1

	実施例			比較例
	1	2	3	1
KAYARAD R-114 *1		15	15	
KAYARAD UX-6101*2	30		15	30
トリメチロールオクタントリアクリレート	70	55	50	
KAYARAD R-604 *3		30		
テトラヒドロフルフリルアクリレート			10	
トリメチロールプロパントリアクリレート			10	70
イルガキュア-184 *4	3	3	3	3
耐水性	○	○	○	×
耐ヒートショック性	○	○	○	×
硬度	80	90	85	85

【0022】注) *1 KAYARAD R-114：日本化薬（株）製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、エビコート828）とアクリル酸の反応物であるエポキシアクリレート

*2 KAYARAD UX-6101：日本化薬（株）製、ウレタンアクリレート

*3 KAYARAD R-604：日本化薬（株）製、5-エチル-2-（2-ヒドロキシ-1，1-ジメチルエチル）-5-（ヒドロキシメチル）-1，3-ジオキサジアカリレート

*4 イルガキュア-184：チバ・ガイギー社製、

し、高圧水銀灯でN₂ ガス中で硬化し、この硬度を Shore D硬化計で測定した。

【0021】

【表1】

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、光重合開始剤

【0023】表1の評価結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物は、耐水性、耐ヒートショック性に優れ、硬度も良好である。

【0024】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、これを硬化して得られる硬化物の硬度が硬く、耐熱水性、耐ヒートショック性、透明性に優れ、光ディスク用溝材、光ディスク用オーバーコート剤、及び光ディスク用ハードコート剤等に特に有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 4/02	J B M		C 0 9 J 4/02	J B M
163/10	J B T		163/10	J B T
175/14			175/14	
G 1 1 B 7/24	5 2 6	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 2 6 B
	5 3 4	8721-5D		5 3 4 D
	5 4 1	8721-5D		5 4 1 K